Über o-Aminotriphenylcarbinol.

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät
(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 17. Oktober 1904

von

Henry Bassett jun.
aus London.

München.
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1
1904.

Über o-Aminotriphenylcarbinol.

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät
(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 17. Oktober 1904

von

Henry Bassett jun.
aus London.

München.
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.
1904.

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

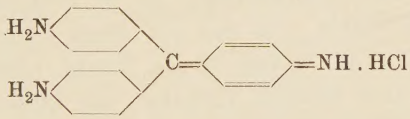
Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf von Baeyer ausgeführt, und ich spreche ihm für seine liebenswürdige Leitung und sein lebhaftes Interesse meinen herzlichsten Dank aus. Auch Herrn Dr. Viktor Villiger danke ich vielmals für die Liebenswürdigkeit, mit welcher er mir bei praktischen oder sprachlichen Schwierigkeiten geholfen hat.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549027_0092

Theoretischer Teil.

Obgleich die Fittig'sche Chinonformel durch Nietzki[1]) in die Theorie der Farbstoffe im Jahre 1889 eingeführt wurde, indem er die folgende Parafuchsinformel vorgeschlagen hat:



und obgleich diese Formel von der Mehrzahl der Chemiker als der richtigste Ausdruck für die Konstitution des Parafuchsins betrachtet wurde, so fehlte doch, trotz zahlloser Untersuchungen, bisher eine genaue experimentelle Prüfung für die Richtigkeit dieser Ansicht.

In der Hoffnung, diese Frage endlich zu entscheiden, haben v. Baeyer und Villiger eine Reihe von Untersuchungen ausgeführt, die in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft[2]) unter dem Titel „Dibenzalaceton und Triphenylmethan" publiziert sind und wirklich die Richtigkeit der Nietzki'schen Fuchsinformel bewiesen haben.

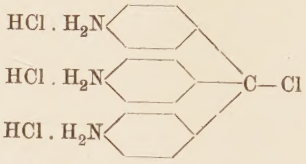
Es schien zuerst, als ob diese Untersuchungen die chinoide Theorie ganz haltlos machen würden und die Esterformel, die bekanntlich Rosenstiehl[3]) vorgeschlagen hat, unterstützten. Für kurze Zeit wurde durch diesen Umstand die Rosenstiehl'sche Formel wieder ins Leben gerufen; deswegen scheint es zweckmäfsig, den Rosenstiehl'schen Standpunkt etwas eingehender zu betrachten. Dieser Chemiker hat gefunden, dafs Parafuchsin mit vier Molekülen

1) Chemie der organischen Farbstoffe.

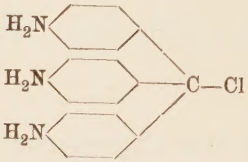
2) Ber. **35**, 1189, 3013 (1902), **36**, 2774 (1903), **37**, 597, 2848 (1904).

3) Bull. Soc. Chim. (3) **9**, 117 (1893).

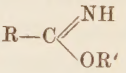
Salzsäure reagiert und ein Tetrachlorid gibt, dem er folgende Formel zuteilt:



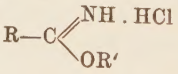
Daraus hat er den Schlufs gezogen, dafs Parafuchsin selbst folgende Konstitution besitzt:

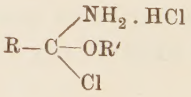


Die obige Schreibweise gibt zweifellos den richtigen Ausdruck für die Konstitution des Tetrachlorids; das ist aber kein Beweis dafür, dafs das Parafuchsin selbst, das nur ein Atom Chlor enthält, analog konstituiert ist. Miolati[1]) hat diesen Punkt erörtert und zu derselben Zeit auf das ganz analoge Verhalten der Imidoäther[2]) aufmerksam gemacht. Das Imidoäther:

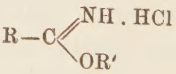


kann sich entweder mit einem oder zwei Molekülen Salzsäure vereinigen. Die so erhaltenen Verbindungen sind aber ganz verschieden konstituiert, wie die folgenden Formeln zeigen:





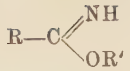
Gegen diese Anschauung hat Rosenstiehl[3]) den Einwand gemacht, dafs, wenn wirklich eine Analogie existiert, Parafuchsin mit Alkalien das Anhydrocarbinol und nicht das Carbinol geben müfste, wie aus dem Salze



---

1) Ber. **26**, 1788 (1893).
2) Pinner, Die Imidoäther. Berlin, Robert Oppenheim (1892).
3) Bull. Soc. Chim. (3) **17**, 376 (1897).

der Imidoäther



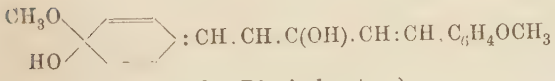
entsteht.

Ein Hauptunterschied zwischen der Nietzki'schen und der Rosenstiehl'schen Formel ist, dafs in der Nietzki'schen Formel die Farbeigenschaften hauptsächlich der anwesenden chinoiden Gruppe zugeschrieben sind, während in der Rosenstiehl'schen Formel jede Phenylgruppe eine gleiche Wirkung ausübt.

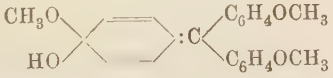
Durch den von Claisen[1]) beobachteten Umstand, dafs das Dibenzalaceton gefärbte Sauerstoffsalze liefert, wurden v. Baeyer und Villiger zuerst veranlafst, sich mit dem Zusammenhang zwischen Konstitution und Färbung eingehender zu beschäftigen, und durch Kehrmann[2]) auf das ganz ähnliche Verhalten des Triphenylcarbinols hingewiesen, haben sie auch letzteren Körper in den Bereich ihrer Untersuchungen mit hineingezogen.

Zunächst wurden Dianisalaceton und Trianisylcarbinol, die noch basischer wie Dibenzalaceton und Triphenylcarbinol sind, dargestellt.

Wenn die Salze dieser zwei Verbindungen chinoid konstituiert sind, dann würde man eine Methylalkoholabspaltung bei der Salzbildung erwarten. Es sollten nämlich, je nachdem man den Sauerstoff zwei- oder vierwertig annimmt, die Salze dieser Körper die eine oder die andere von folgenden Basen entsprechen:



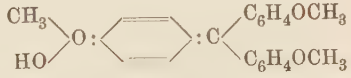
(Salze des Dianisalacetons)



(Salze des Trianisylcarbinols)

oder

(Salze des Dianisalacetons)



(Salze des Trianisylcarbinols)

In beiden Fällen war es wahrscheinlich, dafs Methylalkohol abgespalten werden würde, so dafs man für die von den oben gegebenen Basen erhaltenen Salze die folgende Konstitution erwarten konnte:

1) Ber. **14**, 351 (1881).
2) Ber. **34**, 3815 (1901).

und eine ähnliche Formel für die aus dem Dianisalaceton gebildeten Salze. Es wurde aber gefunden, dafs kein Methylalkohol abgespalten wurde, indem Wasser aus den Salzen sofort unverändertes Dianisalaceton oder Trianisylcarbinol abscheidet. Aus diesen Resultaten wurde der Schlufs gezogen, dafs diese gefärbten Salze keine chinoide Struktur besitzen. Es war auch Grund zur Vermutung vorhanden, dafs die Salze der Aminotriphenylcarbinole (der Fuchsine) ebenfalls keine chinoide Struktur haben. Spätere Versuche haben diese Vermutung nicht bestätigt, indessen ist es zweckmäfsig, vor der Besprechung der Versuche über die Fuchsine etwas eingehender die Anisylcarbinole zu betrachten.

Es wurden mehrere Anisylcarbinole mit den Methoxylgruppen in verschiedenen Stellen dargestellt und in bezug auf ihre Basicität untersucht.

Die Einführung der Methoxylgruppe in die Benzolkerne ergab nicht nur eine Erhöhung der Farbeigenschaften, sondern auch eine wesentliche Steigerung der Basicität. Diese Steigerung ist abhängig nicht allein von der Zahl der Methoxylgruppen, sondern in ganz hervorragendem Mafse auch von der relativen Stellung zum Methankohlenstoffatom.

Was den Einflufs der Zahl der Methoxylgruppen betrifft, so ging aus den Versuchen hervor, dafs z. B. in der Reihe Triphenylcarbinol mono-p : pp : ppp-Methoxyltriphenylcarbinol der Vorgang kein additiver ist, sondern dafs die Zunahme der Basicität beim Ersatz von einer Phenyl- durch die Anisylgruppe nach der Potenzenreihe vor sich geht. Dieses Gesetz schien geeignet zu sein, gegen die Anwesenheit eines chinoiden Komplexes zu sprechen; denn seine Gültigkeit ist am leichtesten durch die Annahme zu verstehen, dafs alle drei Phenylgruppen einen gleichen Einflufs auf die Basicität und Farbeigenschaften ausüben und dafs die letzteren nicht hauptsächlich einem anwesenden chinoiden Komplexe ihren Ursprung verdanken. So schienen diese Untersuchungen vorläufig die Richtigkeit der Rosenstiehl'schen gegenüber der Nietzki'schen Formel zu beweisen.

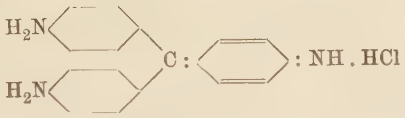
In bezug auf den Einflufs der Stellung der Methoxylgruppen ergibt sich, dafs dieselbe in der p-Stellung am stärksten, in der m-Stellung am schwächsten wirkt. Das Tri-p-anisylcarbinol gibt orangerot gefärbte Salze, das Tri-o-anisylcarbinol intensiv blauviolette Salze.

Es sollen jetzt die Resultate, die mit den Aminotriphenylcarbinolen erhalten wurden, kurz beschrieben werden. Obgleich die

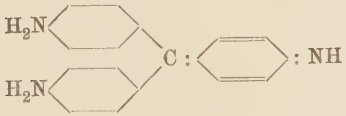
meisten Salze des p-Aminotriphenylcarbinols Salze des sauerstoffhaltigen Carbinols sind, ist das Pikrat ein Salz der sauerstofffreien Farbbase. Bei der Behandlung dieses Pikrats mit Benzol und Ammoniak wurde eine farblose kristallinische Verbindung erhalten, die die Zusammensetzung $C_{19}H_{15}N$ hat und dimolekular war. Es wurde also als ein Polymeres des Chinonimins

betrachtet.

Hiebei wurde die Aussicht eröffnet, das so viel erörterte Problem der Konstitution der Rosanilinsalze auf experimentellem Wege zu lösen. Wenn nämlich das Parafuchsin wirklich die folgende Konstitution besitzt:



dann dürfte es möglich sein, durch Entfernung der Salzsäure ein Chinonimin



zu erhalten.

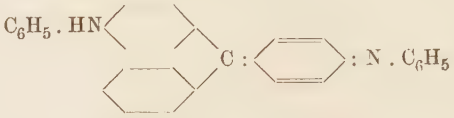
Um die Richtigkeit der Vermutung, dafs das Anhydrid des p-Aminotriphenylcarbinols wirklich ein Polymeres des Imins ist, zu prüfen, wurde das phenylierte p-Aminotriphenylcarbinol dargestellt, da v. Bandrowski[1]) gezeigt hat, dafs das phenylierte Imin des Benzochinons beständig ist, während das nicht phenylierte bisher nicht erhalten werden konnte.

Tatsächlich lieferte das phenylierte p-Aminotriphenylcarbinol unter den Umständen, wo das nicht phenylierte die farblose dimolekulare Verbindung gibt, eine braunrote monomolekulare Base von der Zusammensetzung der phenylierten Iminoverbindung und allen Eigenschaften, die man einem solchen Körper zuschreiben kann und die also die Konstitution

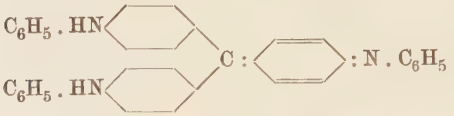
besitzt.

1) Monatsh. f. Chem. **9**, 133 (1888).

Diese Erfahrungen wurden jetzt auf den eigentlichen Farbstoffen übertragen und es ergab sich, dafs in der Tat Viridin (Farbsalz des Di-p-phenyl-Aminotriphenylcarbinols) und Anilinblau (Farbsalz des Tri-p-phenylaminotriphenylcarbinols) mit Alkalien behandelt, monomolekulare gefärbte Chinonimine geben:



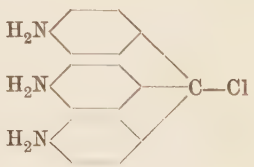
Chinonimin des Viridins



Chinonimin des Anilinblaus

Die nicht phenylierten Verbindungen dagegen geben keine isolierbaren beständigen Chinonimine. Es ist aber kein Zweifel, dafs die braunen, ätherlöslichen, amorphen Niederschläge, die aus den nicht phenylierten Farbstoffen der Triphenylmethanreihe durch Alkalien ausgefällt werden, die entsprechenden Chinonimine sind, weil sie dieselbe Farbe (braun) wie die beständigen, phenylierten Chinonimine besitzen und ferner gegen Reagentien genau dasselbe Verhalten zeigen.

Durch die Isolierung dieser Chinonimine scheint die Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe endlich bewiesen zu sein. Es mufs aber hier darauf aufmerksam gemacht werden, dafs die Bildung von Chinonimine aus den Fuchsinen allein kein mathematischer Beweis für die Richtigkeit der Nietzki'schen Formel ist, weil es denkbar wäre, dafs eine Verbindung von der Rosenstiehl'schen Konstitution:



auch durch Chlorwasserstoffabspaltung ein Chinonimin liefern könnte.

Das verschiedene Verhalten der Farbsalze der vollständig — und nicht vollständig — alkylierten Aminocarbinole gegen Natriumäthylat bietet dagegen in Zusammenhang mit der Chinoniminbildung einen vollständig stichhaltigen Beweis für die Richtigkeit der Chinonformel,

wie dies in der fünften Mitteilung über Dibenzalaceton und Triphenylmethan[1]) auseinandergesetzt ist: „Setzt man zu einer alkoholischen Lösung von Hexamethylviolett eine Lösung von Natriumäthylat, so entfärbt sich die Flüssigkeit momentan unter Bildung des Äthyläthers des Hexamethylpararosanilins. Nimmt man dagegen statt des Violetts Fuchsin oder Neufuchsin, so färbt sich die Flüssigkeit infolge der Bildung der Chinoniminbase intensiv braun und entfärbt sich bei Anwendung von Äthylalkohol langsam, von Methylalkohol schnell, genau wie eine alkoholische Lösung der Chinoniminbase, unter Bildung des Äthers des Rosanilins. Nach der Rosenstiehl'schen Formel ist nun nicht einzusehen, weshalb der Verlauf der Reaktion bei einer vollständig alkylierten Base ein anderer ist als bei der nicht alkylierten, wie folgende Formeln zeigen:

$$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_3 \vdots\vdots\vdots C \cdots Cl + NaOC_2H_5 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_3 \vdots\vdots\vdots C \cdots OC_2H_5 + NaCl$$

$$[H_2N \cdot C_6H_4]_3 \vdots\vdots\vdots C \cdots Cl + NaOC_2H_5 = [H_2N \cdot C_6H_4]_3 \vdots\vdots\vdots C \cdots OC_2H_5 + NaCl$$

Für die Nietzki'sche Formel bildet dagegen die Erklärung dieser Verschiedenheit keine Schwierigkeit, da man es das eine Mal mit einem Körper vom Typus des Tetramethylammoniumchlorids, das andere Mal mit einem Chlorammonium zu tun hat. Das Fuchsin spaltet erst Chlorwasserstoff ab, und das gebildete Chinonimin verbindet sich dann mit dem Alkohol. Das Violett dagegen liefert sofort den Äther des Carbinols, weil das der Theorie nach zu erwartende Zwischenprodukt, das Ammoniumäthyloxyd, nicht existenzfähig ist".

Es bleibt jetzt zu untersuchen, ob die gefärbten Salze des Dianisalacetons und der Trianisylcarbinole gleichfalls eine chinoide Struktur, entgegen der früheren Ansicht von v. Baeyer und Villiger, besitzen.

Es existiert eine merkwürdige Übereinstimmung in dem Verhalten des p-Trianisylcarbinols und des p-Monoaminotriphenylcarbinols sowohl in bezug auf die Färbung der Salze als auch in bezug auf die Basicität, die so grofs ist, dafs man bei oberflächlicher Betrachtung beide Substanzen verwechseln könnte. Die drei Methoxylgruppen in der Parastellung üben daher eine ähnliche Wirkung aus wie eine Aminogruppe.

Der nächste Schritt, der auf diesem Wege getan werden mufste, war die Vergleichung der o-Anisyl- mit den o-Aminoverbindungen.

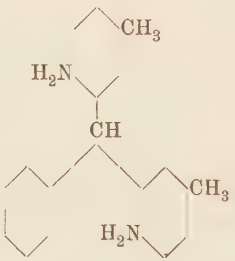
---

1) Ber. **37**, 2854 (1904).

Das Tri-o-anisylcarbinol färbt sich mit Eisessigschwefelsäure undurchsichtig blau; es war daher zu untersuchen, ob und unter welchen Umständen o-Aminotriphenylcarbinole blau gefärbte Salze geben. Frühere Untersuchungen anderer Autoren liefern für die Beantwortung dieser Frage keinen Anhaltspunkt.

Bis jetzt waren o-Aminotriphenylcarbinole, die nicht gleichzeitig eine p-Aminogruppe enthielten, unbekannt, dagegen war das Carbinol des o-Aminomalachitgrün schon von v. Baeyer und Villiger[1]) studiert.

o-Aminotriphenylmethane waren dagegen schon gemacht. Karl Ullmann[2]) hat durch die Einwirkung von Benzaldehyd auf Paratoluidin und salzsaures Paratoluidin das Diamido-di-p-tolylphenylmethan erhalten:



Ullmann sagt darüber[3]): „Bemerkenswert ist, dafs das Diamido-di-p-tolylphenylmethan nur wenig Neigung zur Farbstoffbildung zeigt. Wird es in alkoholischer Lösung mit Chloranil erwärmt, so tritt zwar eine an Kobaltsolution erinnernde Färbung auf, die auf Zusatz von Schwefelammonium wieder verschwindet, indessen dürfte der farbige Körper wohl kaum die Bezeichnung Farbstoff verdienen."

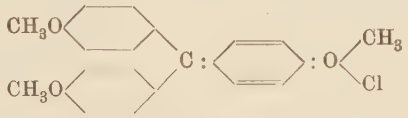
Nitrierte Di-o-aminotriphenylmethanderivate wurden von Bischler[4]) durch Kondensation von Paratoluidin mit p- und m-Nitrobenzaldehyd dargestellt. Dies waren die einzigen o-Amino-tri-phenylmethanderivate, die gleichzeitig keine p-Aminogruppe enthielten, die bis jetzt bekannt waren.

Die Vergleichung des Mono-o-aminotriphenylcarbinols mit dem Tri-o-anisylcarbinol sowie die Untersuchung, inwieweit das Verhalten des o-Aminocarbinols (Anhydridbildung usw.) mit dem des p-Aminocarbinols übereinstimmt, war der Zweck der vorliegenden Arbeit.

1) Ber. **36**, 2774 (1903).
2) Journ. f. prakt. Chem. **36**, 255 (1887).
3) l. c. Seite 258.
4) Ber. **20**, 3302 (1887), **21**, 3207 (1888).

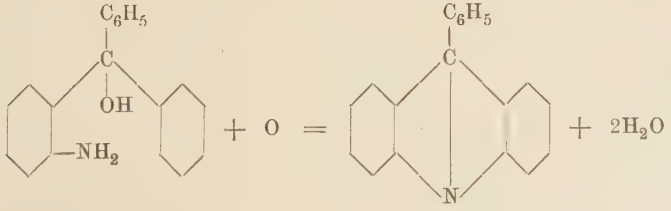
Die Versuche haben gezeigt, dafs erstens eine vollständige Analogie zwischen den Reaktionen des Mono-p-amino- und des Mono-o-aminotriphenylcarbinols existiert (einige Reaktionen des o-Aminocarbinols, die der Orthostellung der Aminogruppe zuzuschreiben sind, ausgeschlossen), und zweitens, dafs in der Tat unter gewissen Bedingungen das Mono-o-aminocarbinol blauviolette Farbsalze gibt, genau wie das Tri-o-anisylcarbinol.

Die Arbeit hat daher das wichtige Resultat ergeben, dafs die Färbung der Trianisyl- und der Monoaminoverbindung nicht nur in der Para-, sondern auch in der Orthoreihe übereinstimmt, wodurch die Annahme, dafs die Salze der Anisylgruppe auch einen chinoiden Chromophor enthalten, eine weitere Stütze gewinnt. Wenn sie wirklich so konstituiert sind, würde das salzsaure Farbsalz des Tri-p-anisylcarbinols z. B. wahrscheinlich folgende Konstitution besitzen:



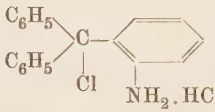
obgleich man aus einer solchen Verbindung eine Chlormethylabspaltung erwarten würde.

Das leicht zugängliche o-Aminotriphenylcarbinol wurde zuerst dargestellt und seine Salze studiert. Von den Salzen konnten nur das salzsaure Carbinol, das diesem entsprechende Pikrat, sowie das salzsaure Carbinolchlorid in reinem Zustand gewonnen werden; dagegen gelang es nicht, Farbsalze zu isolieren. Als beispielsweise das salzsaure Carbinol oder das salzsaure Carbinolchlorid erhitzt wurden, trat weitgehende Zersetzung ein, ohne dafs eine charakteristische Färbung aufgetreten wäre. Verfährt man ebenso mit dem pikrinsauren Carbinol, so besteht das Produkt im wesentlichen aus dem pikrinsauren Phenylakridin; es erfolgt also hierbei aufser einer Wasserabspaltung gleichzeitig Aboxydation von zwei Wasserstoffatomen:

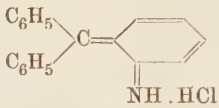


o-Aminotriphenylcarbinol Phenylakridin

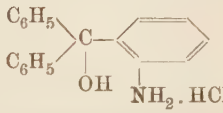
Doch existieren Farbsalze, wenigstens vorübergehend, wie man daran erkennen kann, dafs das Chlorhydrat des Carbinolchlorids bei der Berührung mit Wasser eine allerdings rasch wieder verschwindende blaue Farbe annimmt. Man kann zur Erklärung dieser Reaktion annehmen, dafs das blaue Salz durch Salzsäureabspaltung aus dem Dichlorid entsteht und durch Wasseraufnahme in das salzsaure Carbinol übergeht:



Chlorhydrat des Carbinolchlorids



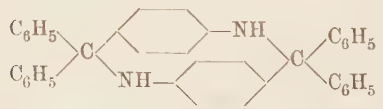
Blaues Farbsalz



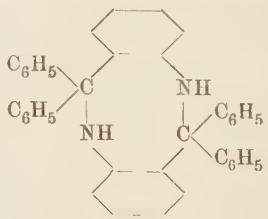
Chlorhydrat des Carbinols

Die Leichtigkeit der Bildung von Akridinderivaten ist schon oft in der Orthoreihe beobachtet worden und erschwert das Studium der Orthoderivate erheblich. Es war auch deswegen immer besonders nötig, mit jedem neuen Carbinolderivate festzustellen, dafs es wirklich zu der Carbinolreihe gehörte und dafs man daraus wieder unverändertes Carbinol gewinnen konnte.

Bei der Behandlung des salzsauren o-Aminotriphenylcarbinolchlorids mit trockenem Pyridin wurde eine weifse kristallinische Verbindung erhalten, die sich als ein dimolekulares Anhydrid erwies. Dieses Anhydrid entspricht in jeder Hinsicht ganz der Paraverbindung; es dürfte daher dieselbe nur in die Orthoreihe übertragene Formel besitzen, wie die von v. Baeyer und Villiger für die Paraverbindung vorgeschlagene.[1]) Der einzige Unterschied zwischen den beiden Verbindungen ist, dafs das Orthoanhydrid viel langsamer durch verdünnte Säuren gespalten wird wie das Paraanhydrid. Wie aus den unten gegebenen Strukturformeln für die zwei Verbindungen ersichtlich ist, enthält das Orthoanhydrid einen 8-Ring, und es ist denkbar, dafs eine solche Gruppierung etwas beständiger gegen hydrolytische Spaltung wie die der Paraverbindung (die ein 12-Ring enthält) sein würde.



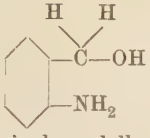
Anhydrid des p-Aminocarbinols



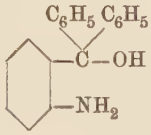
Anhydrid des o-Aminocarbinols

1) Ber. **37**, 2878 (1904).

Bemerkenswert ist, dafs dieses Anhydrid in einer einfachen Beziehung zum Anhydrid des o-Aminobenzylalkohols steht, da das o-Aminotriphenylcarbinol nichts anderes als Diphenyl-o-aminobenzylalkohol ist:

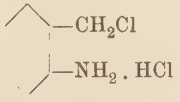


o-Aminobenzylalkohol



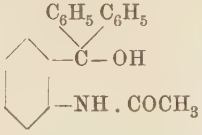
o-Aminotriphenylcarbinol

Das Anhydrid des o-Aminobenzylalkohols ist von Gabriel und Posner[1]) aus dem Chlorhydrat des o-Aminobenzylchlorids

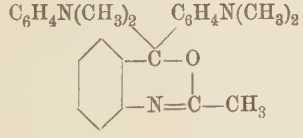


durch Behandlung mit Alkalien als eine farblose amorphe Fällung, die wahrscheinlich dimolekular war, erhalten worden. Die Art seiner Entstehung ist also auch analog der des Anhydrids des o-Aminotriphenylcarbinols.

Eine weitere Analogie zwischen dem o-Aminobenzylalkohol und dem o-Aminotriphenylcarbinol besteht in dem Verhalten der Acetylverbindungen, welche sehr leicht Wasser abspalten und Oxazolringe bilden. Wenn man z. B. das Carbinol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetyliert, bekommt man nicht die Acetylverbindung



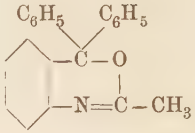
sondern eine Verbindung, die ein Molekül Wasser weniger enthält. Das ist auch der Fall, wie v. Baeyer und Villiger gezeigt haben,[2]) wenn man o-Aminomalachitgrün acetyliert. Die so erhaltene Verbindung hat die Konstitution:



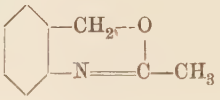
1) Ber. **27**, 3514 (1894).

2) Ber. **36**, 2777, 2784 (1903).

Das Anhydroacetylderivat des o-Aminotriphenylcarbinols dürfte daher analog konstituiert sein:

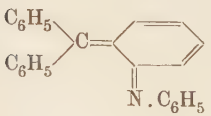


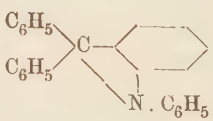
Es ist danach zu betrachten als ein Diphenylderivat des μ-Methylphenpentoxazols von Gabriel und Posner[1]):

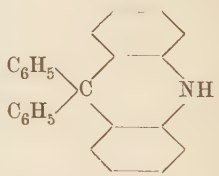


Die Eigenschaften dieses Anhydrids stimmen mit dem Verhalten der Gabriel'schen Verbindung insofern überein, als es durch Säuren sehr leicht gespalten wird und zwar zu dem acylierten Carbinol, unterscheidet sich aber dadurch von diesem, dafs der Säurerest am Stickstoffatom haften bleibt und nicht an das alkoholische Sauerstoffatom tritt.

Da in der Parareihe aus dem nicht alkylierten p-Aminocarbinol auch nur ein farbloses dimolekulares Anhydrid erhalten werden konnte, während das phenylierte Aminocarbinol ein sehr beständiges, gut kristallisierendes Anhydrid (Chinonimin) gab, lag der Versuch nahe, auch in der Orthoreihe durch Anwendung des phenylierten Aminocarbinols ein gefärbtes Derivat des o-Chinonimins darzustellen. Diese Hoffnung ging allerdings nicht in Erfüllung; das o-Phenylaminocarbinol wird bei der Einwirkung wasserabspaltender Mittel äufserst leicht in anderer Richtung verändert, indem sich eine weifse monomolekulare Verbindung bildet, die aller Wahrscheinlichkeit nach diphenyliertes Hydroakridin ist. Für ein solches monomolekulares Anhydrid konnten folgende drei Formeln in Betracht kommen:

I. 

II. 

III. 

Von diesen drei Formeln enthält nur die dritte ein durch Säurereste leicht ersetzbares Wasserstoffatom. Da nun die Substanz in

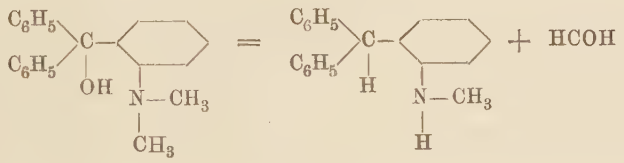
1) Ber. **27**, 3516 (1894).

eine Acetylverbindung überführbar ist, fallen Formel I und II aufser Betracht und die dritte ist mit grofser Wahrscheinlichkeit der richtige Ausdruck für die Konstitution derselben. Übrigens spricht auch die grofse Beständigkeit der Substanz für Formel III und gegen Formeln I und II.

Nachdem gefunden war, wie leicht Akridinderivate aus den o-Aminotriphenylcarbinolen entstehen und weil diese Tatsache einen sehr störenden Einfluſs auf die Untersuchungen ausübte, wurde das o-Dimethylaminotriphenylcarbinol dargestellt und seine Salze untersucht, um das Verhalten derselben mit dem des nicht methylierten Carbinols zu vergleichen, und weil zu vermuten war, dafs daraus Akridinderivate nicht so leicht entstehen würden.

Das Dimethylcarbinol erleidet aber eine andere Zersetzung, die ebenfalls der Orthostellung der Aminogruppe zuzuschreiben ist.

Unter gewissen Umständen nämlich spaltet es mit der gröfsten Leichtigkeit Formaldehyde ab, so dafs aus dem o-Dimethylaminotriphenylcarbinol quantitativ o-Monomethylaminotriphenylmethan entsteht:



Diese Umwandlung ist bemerkenswert, weil sie so aufserordentlich glatt verläuft.

Was die Salze der o-Aminocarbinole betrifft, so sind zwar die beständigen Salze des o-Aminotriphenylcarbinols und seiner alkylierten Derivate sämtlich farblos, aber man beobachtet doch unter gewissen Umständen bei den ersteren eine schnell vorübergehende Blaufärbung und bei der Dimethylverbindung eine mehrere Sekunden dauernde Violettfärbung, die an Intensität nicht hinter der Färbung der Trio-anisylverbindung zurücksteht. Es unterliegt daher nach den in der fünften Mitteilung[1]) von v. Baeyer und Villiger über Dibenzalaceton und Triphenylmethan gewonnenen Resultaten keinem Zweifel, dafs hier die Bildung einer orthochinoiden Gruppe stattfindet, welche nur wie das Orthochinon des Benzols weniger stabil ist als das Parachinon. Weitere Versuche müssen nun zeigen, ob es nicht doch ge-

1) Ber. **37**, 2848 (1904),

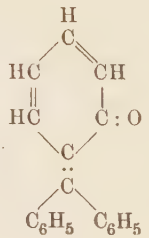
lingt, z. B. durch Darstellung des Hexamethyltri-o-aminocarbinols einen beständigen blauen oder violetten Farbstoff der Orthoreihe zu erzeugen.

Zusammenfassung der Resultate.

Man kann die Reaktionen des o-Aminotriphenylcarbinols in drei Klassen zerlegen, nämlich in solche, welche mit denen der p-Verbindung übereinstimmen, und in solche, die der Orthostellung der Aminogruppe zuzuschreiben sind; diesen zwei Klassen kann man noch eine dritte zufügen, nämlich die Reaktion, die dem Mono-o-aminotriphenylcarbinol und dem Tri-o-anisylcarbinol gemeinsam ist.

I. Reaktionen, die den o-Amino- und p-Aminocarbinolen gemeinsam sind.

In diese Klasse gehört die Salzbildung. v. Baeyer und Villiger haben in der vierten Mitteilung[1]) gezeigt, dafs von den vier möglichen Verbindungen des p-Aminotriphenylcarbinols mit Salzsäure nur drei nachweisbar sind, nämlich das salzsaure Carbinol, das salzsaure Carbinolchlorid und das Fuchsonimoniumchlorid. Das mit dem letzteren isomere Carbinolchlorid, welches der Rosenstiehl'schen Fuchsinformel entspricht, und das nach den Erfahrungen in der Anisylgruppe farblos sein dürfte, konnte nicht nachgewiesen werden. Dasselbe Resultat wurde in der Orthoreihe erhalten; das salzsaure Carbinol und das salzsaure Carbinolchlorid sind beständige Verbindungen, und zwar beständiger als in der Parareihe, das Farbsalz dagegen, welches man als Orthofuchsonimoniumchlorid bezeichnen kann, wenn man die Verbindung



Orthofuchson nennt, ist sehr viel unbeständiger und unterscheidet sich durch seine blaue Farbe von dem orangeroten Farbsalz der Parareihe. Diese Unbeständigkeit des Farbsalzes ist der Grund dafür,

1) Ber. **37**, 600 (1904).

dafs das salzsaure Salz des o-Aminotriphenylcarbinols vollständig farblos ist, wodurch der Beweis erbracht wird, dafs v. Baeyer und Villiger mit Recht angenommen haben, dafs auch das salzsaure p-Aminotriphenylcarbinol eigentlich farblos ist und dafs es seine orange Farbe nur einem Gehalt von Fuchsonimoniumchlorid verdankt.

Eine zweite mit dem Verhalten der Parareihe übereinstimmende Reaktion ist die Bildung eines farblosen dimolekularen Carbinolanhydrids.

II. Reaktionen, die der Orthostellung der Aminogruppe ihren Ursprung verdanken.

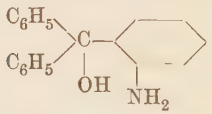
1. Oxazolringbildung aus Acetyl-o-aminotriphenylcarbinol.
2. Akridinbildung.
3. Oxydation einer Methylgruppe im Dimethyl-o-aminotriphenylcarbinol unter Bildung von o-Monomethylaminotriphenylmethan.

III. Reaktion, die dem o-Monoaminotriphenylcarbinol und dem Tri-o-anisylcarbinol gemeinsam ist.

Die Bildung von blau-violetten Farbsalzen.

Experimenteller Teil.

o-Aminotriphenylcarbinol.



Die Darstellung des Carbinols erfolgte nach dem von Grignard zur Synthese des Triphenylcarbinols angegebenen Verfahren.[1]) Diese Art der Bildung gibt zugleich den Beweis für die Konstitution.

Eine Lösung von 65 g Anthranilsäuremethylester in dem gleichen Volumen trockenem Ather wurde allmählich zu einer mit Eis gekühlten Auflösung von Bromphenylmagnesium zugefügt, die auf dem gewöhnlichen Wege aus 31 g Magnesiumspänen, 244 g Brombenzol und 292 g trockenem Äther dargestellt war (die Menge des angewendeten Bromphenylmagnesiums entspricht also ungefähr dem Anderthalbfachen der theoretisch notwendigen Menge). Zur Beendigung der Reaktion erhitzt man die Mischung, aus der sich ein gelber, fester Niederschlag abgesetzt hat, eine Stunde lang auf dem Wasserbade zum Sieden, zersetzt das mit Eis gekühlte Produkt durch Zusatz von Essigsäure und entfernt das überschüssige Brombenzol und die flüchtigen Reaktionsprodukte durch Behandlung mit Wasserdampf. Das zurückbleibende feste Carbinol kann durch mehrmalige Kristallisation aus Benzol und schliefslich aus Äther gereinigt werden; die Ausbeute an einmal umkristallisierter Substanz betrug 59 g.

0,2428 g Substanz gaben 0,7366 g CO_2 und 0,1358 g H_2O.
0,2931 g „ „ bei 15° und 720 mm Druck 13,6 ccm N.

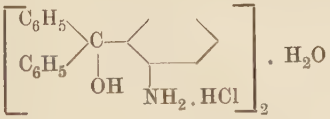
1) Compt. rend. **132**, 1182 (1901).

Berechnet für $C_{19}H_{17}ON$:	Gefunden:
C 82,91 %	82,74 %
H 6,18	6,21
N 5,10	5,16

Die reine Verbindung ist vollständig weifs und schmilzt bei 121,5°. Sie ist leicht löslich in Benzol, Alkohol und Pyridin und kristallisiert aus ersterem Lösungsmittel in Nadeln, schwerer löslich in Äther und Ligroin. Aus der ätherischen Lösung erhält man sie in ziemlich grofsen zu Krusten vereinigten Tafeln. Erhitzt man das Carbinol einige Zeit über seinen Schmelzpunkt im Luftbade, so erhält man eine teerige Masse, aus welcher Phenylakridin isoliert werden konnte; bei der Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung entsteht acetyliertes o-Aminotriphenylmethan, welches sich durch Behandlung mit Salzsäure in o-Aminotriphenylmethan überführen läfst.

Längeres Kochen mit Salzsäure erzeugt eine gelbe, grün fluoreszierende Lösung, aus welcher sich ein leicht flüchtiges, nicht basisches Öl vom Geruch des Diphenyls abscheidet. Es tritt dabei also vollständige Zersetzung ein; infolgedessen gelang es auch nicht, reines o-Aminotriphenylmethan durch Behandlung des Carbinols mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure darzustellen.

Salzsaures o-Aminotriphenylcarbinol.



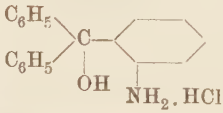
Rohes o-Aminotriphenylcarbinol wurde in verdünnter Salzsäure in der Wärme gelöst und die gelbe Lösung nach der Behandlung mit Tierkohle und Filtration mit ungefähr dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt. Beim Stehen kristallisiert das Salz in schönen weifsen, prismatischen Nadeln aus, welche im Vakuum über Natronkalk bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden. Nach der Analyse enthält die Verbindung $^1/_2$ Molekül Kristallwasser.

0,2216 g Substanz gaben 0,5774 g CO_2 und 0,1196 g H_2O.
0,1961 g „ „ 0,5088 g CO_2 „ 0,1072 g H_2O.
0,1812 g „ „ 0,4694 g CO_2 „ 0,0964 g H_2O.
0,2014 g „ „ 0,5235 g CO_2 (nach Messinger).
0,2136 g „ „ bei 13° und 711,6 mm Druck 9 ccm N.
0,5890 g „ verbrauchten 22,45 ccm 0,085 n. Kalilauge.

Berechnet für $C_{38}H_{38}O_3N_2Cl_2$:		Gefunden:			
C	71,14 %	71,06,	70,76,	70,65,	70,89 %
H	5,93	6,00,	6,07,	5,91	
N	4,37	4,66			
Cl	11,08	11,51			

Das Salz ist löslich in verdünnter Salzsäure oder Alkohol, dagegen unlöslich in konz. Säure, beim Erhitzen färbt es sich von ungefähr 140° an braun und schmilzt unter Zersetzung um 164° (bei raschem Erhitzen bei 170°).

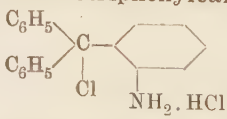
Bei einer anderen Darstellung wurde ein wasserfreies Salz erhalten, welches sich von dem eben beschriebenen durch seine Kristallform (glänzende, rhombische Blätter) unterschied, doch gelang es nicht, genau die Bedingungen für die Bildung dieser Modifikation aufzufinden. Dafs übrigens hierbei keine tiefergreifende Einwirkung der Salzsäure stattgefunden hatte, geht daraus hervor, dafs sich aus dem Salze unverändertes Carbinol zurückgewinnen läfst, sowie daraus, dafs man das wasserfreie Salz durch Umkristallisieren aus warmer, verdünnter Salzsäure in das wasserhaltige überführen kann. Das wasserfreie Salz hat also die Formel:



0,2358 g Substanz gaben 0,6309 g CO_2 und 0,1250 g H_2O.
0,2712 g „ „ bei 14° und 722 mm Druck 11,0 ccm N.
0,2701 g „ verbrauchte 9,24 ccm 0,0935 n. Kalilauge.

Berechnet für $C_{19}H_{18}ONCl$:		Gefunden:
C	73,19 %	72,97 %
H	5,78	5,89
N	4,49	4,53
Cl	11,40	11,36

Salzsaures o-Aminotriphenylcarbinolchlorid.



Leitet man Salzsäuregas in eine Lösung von 1 Teil Aminocarbinol in 12 Teilen trockenem Äther, so erhält man zuerst einen flockigen weifsen Niederschlag, der nach der Chlorbestimmung aus wasserfreiem salzsaurem Carbinol besteht.

0,4045 g Substanz verbrauchte 13,63 ccm 0,095 n. Kalilauge.

Berechnet für $C_{19}H_{18}ONCl$:	Gefunden:
Cl 11,40 %	11,33 %

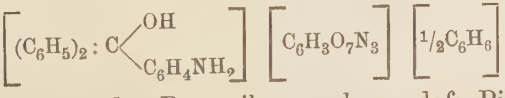
Bei andauerndem (12stündigem) Einleiten von Chlorwasserstoff, wobei man dafür sorgt, dafs der Gasstrom den Niederschlag in fortwährender Bewegung hält, verwandelt sich dieses Salz, indem es in ein grobkristallinisches Pulver übergeht, in das in Äther ebenfalls unlösliche salzsaure Carbinolchlorid. Dieses wurde unter Ausschlufs von Feuchtigkeit über Glaswolle abfiltriert, mit trockenem Äther gewaschen und im Vakuum über Natronkalk und Paraffin getrocknet.

0,2360 g Substanz gaben 0,5912 g CO_2 und 0,1116 g H_2O.
0,3163 g „ „ bei 13° und 711 mm Druck 11,5 ccm N.
0,2095 g „ „ 0,1856 g AgCl.

Berechnet für $C_{19}H_{17}NCl_2$:	Gefunden:
C 69,09 %	68,32 %
H 5,15	5,25
N 4,24	4,02
Cl 21,52	21,92

Die Chlorbestimmung wurde nach der Kalkmethode ausgeführt, da die Titration mit Alkali stets einen um mehrere Prozente zu niedrigen Wert ergeben hatte. Das salzsaure Carbinolchlorid kristallisiert in kurzen, durchsichtigen, rechtwinkligen Prismen; es ist beim Liegen an der Luft viel beständiger als die entsprechende Verbindung der Parareihe.[1]) Bei der Berührung der festen Substanz mit Wasser tritt, wie schon im theoretischen Teil erwähnt, zuerst eine sehr unbeständige Blaufärbung ein, dann löst sich die Substanz in dem Wasser fast vollständig auf und aus der Lösung kann man mit Alkali reines o-Aminocarbinol ausfällen. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen verhält sich das Dichlorid genau wie das einfache salzsaure Carbinol; beim Behandeln mit trockenem Pyridin erhält man das unten beschriebene dimolekulare Anhydro-o-aminotriphenylcarbinol.

Pikrinsaures o-Aminotriphenylcarbinol.



Es hatte sich in der Parareihe ergeben, dafs Pikrinsäure eine grofse Neigung besitzt, Salze der Farbbasen zu bilden, so dafs die Pikrate besonders geeignet waren als Ausgangspunkt für die Bereitung

1) Ber. **37**, 601 (1904).

der Carbinolanhydride. Die Hoffnung auch in der Orthoreihe auf diesem Wege zu Farbsalzen zu gelangen, ging indessen nicht in Erfüllung, indem stets nur Pikrate der Carbinole erhalten wurden.

o-Aminotriphenylcarbinol wurde in heifser benzolischer Lösung mit einem Überschufs von Pikrinsäure in Benzol versetzt, wobei das Salz bald in hellgelben rhombischen Platten auskristallisierte. Es ist leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Benzol und läfst sich aus letzterem Lösungsmittel umkristallisieren; beim Erhitzen schmilzt es bei 122,5—123,5° unter Zersetzung. Die Analyse ergab Zahlen, welche auf eine Verbindung mit $^1/_2$ Molekül Kristallbenzol stimmen; letzteres kann auch durch längeres Verweilen im Vakuum nicht entfernt werden.

0,2130 g Substanz gaben 0,4851 g CO_2 und 0,0830 g H_2O.

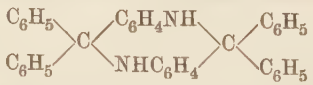
0,2207 g „ „ bei 17,6° und 720 mm Druck 20,3 ccm N.

Berechnet für $C_{28}H_{23}O_8N_4$:		Gefunden:
C	61,88 %	62,11 %
H	4,24	4,33
N	10,31	10,07

Als das Salz zur Bestimmung des Kristallbenzols im Wasserstoffstrom auf 100° erwärmt wurde bis Gewichtskonstanz eintrat, erfolgte eine tiefergehende Zersetzung, indem aufser dem Benzol auch Wasser austrat; das Produkt stellte eine braungrüne, gesinterte Masse dar. Es war zu erwarten, dafs diese Substanz sich als das Pikrat der Farbbase (Chinonimin) erweisen würde. Diese Erwartung erfüllte sich aber nicht, indem sich ergab, dafs die Substanz in der Hauptsache aus dem weiter unten beschriebenen pikrinsauren Phenylakridin bestand.

Es kann vielleicht erwähnt werden, dafs diese mit Hilfe von Benzol dargestellte Pikrate immer mit Kristallbenzol zu kristallisieren scheinen. Diese Tatsache rührt wahrscheinlich daher, dafs Pikrinsäure selbst eine Verbindung mit Benzol gibt. Diese kristallbenzolhaltigen Pikrate geben, obgleich sie gewöhnlich sehr schön gut kristallisierte Verbindungen sind, meistens schlechte Analysenzahlen, als ob der Gehalt an Benzol keiner bestimmten Formel entspräche. Sehr oft haftet übrigens das Benzol so stark, dafs man es nicht direkt durch Erhitzen bestimmen kann.

Anhydroverbindung des o-Aminotriphenylcarbinols.



Die sauerstofffreien Salze des o-Aminotriphenylcarbinols gehen beim Behandeln mit trockenem Pyridin in ein weifses, gut kristalli-

siertes Anhydrid über, genau wie dies für die entsprechenden Verbindungen der Parareihe beschrieben wurde,[1]) jedoch erfolgt die Reaktion nicht so leicht, und die Ausbeute an reiner Anhydroverbindung beträgt infolge Bildung teeriger Nebenprodukte nur etwa 30 % der theoretischen Menge.

1 Teil des Dichlorids wurde mit $2^1/_2$ Teilen trockenem Pyridin[2]) 10 Minuten lang gekocht. Aus der rötlichbraunen Lösung kamen alsbald chlorfreie Kristalle heraus, die sich in der Kälte noch vermehrten. Die abgesaugte und mit wenig Pyridin gewaschene Verbindung wurde zur Analyse nochmals aus Pyridin kristallisiert und bei 110° im Wasserstoffstrom getrocknet, wobei sie keinen Gewichtsverlust erlitt.

0,1852 g Substanz gaben 0,5968 g CO_2 und 0,0961 g H_2O.
0,1723 g „ „ 0,5555 g CO_2 (die Wasserbestimmung verunglückte).
0,2034 g „ „ bei 22,5° und 723 mm Druck 10,8 ccm N.

Berechnet für $C_{19}H_{15}N$:	Gefunden:
C 88,72 %	87,89 87,93 %
H 5,84	5,77
N 5,45	5,70

Aus der Mutterlauge wurden einige in Pyridin leicht lösliche Kristalle isoliert; sie waren aber offenbar sehr unrein und stellten wahrscheinlich ein Gemenge von Anhydrid mit Carbinol dar. Sie wurden nicht näher untersucht.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktsmethode in Pyridinlösung ergab Zahlen, welche zeigen, dafs hier das dimolekulare Polymere des Anhydrides $C_{19}H_{15}N$ vorliegt.

Angewandtes Pyridin 13,78 g (Constante 26,7).

0,2062 g Substanz ergab eine Siedepunktserhöhung von 0,076°.
0,3809 g „ „ „ „ „ 0,166°.

$(C_{19}H_{15}N)_2$, Berechnetes Mol.-Gew. 511. Gefund. Mol.-Gew. 525,7, 444,6.

Die Substanz, welche also ein vollkommenes Analogon des Anhydro-p-aminotriphenylcarbinols[3]) ist, bildet ein weifses, aus zugespitzten Prismen bestehendes Kristallpulver; sie ist fast unlöslich

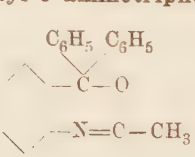
---

1) Ber. **37**, 603 (1904).
2) Beim Zusatz des Pyridins bemerkt man eine schnell vorübergehende grünlichblaue Färbung.
3) Ber. **37**, 603 (1904).

in den gewöhnlichen indifferenten Lösungsmitteln, leichter löslich in heifsem Pyridin. Sie schmilzt um 250° (bei raschem Erhitzen bei 270°) unter Zersetzung.

Bei längerem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure löst sich die Anhydroverbindung auf und Natronlauge fällt aus der Lösung reines o-Aminotriphenylcarbinol. Übergiefst man die Verbindung mit etwas Eisessig und gibt dann einen Tropfen Eisessig-Bromwasserstroff hinzu, so löst sie sich mit hellgrüner Farbe auf, indem sich offenbar das dem obenbeschriebenen Dichlorid entsprechende Dibromid bildet, dem eine Spur Farbsalz beigemischt ist.[1]) Gibt man nun zu dieser Lösung einen Tropfen Wasser, so tritt eine rasch wieder verschwindende intensiv blaue Farbe auf, wobei sich das Dibromid über das Farbsalz in das bromwasserstoffsaure Carbinol verwandelt. Das Anhydrid entspricht also auch in chemischer Hinsicht ganz der Paraverbindung.

Anhydroacetyl-o-aminotriphenylcarbinol.



Acetyliert man das o-Aminotriphenylcarbinol mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wasserfreiem Natriumacetat und fällt dann mit Wasser, so erhält man eine Verbindung, die ein Molekül Wasser weniger enthält als der Monoacetylverbindung entsprechen würde und die offenbar analog dem Anhydrid des Acetyl-o-aminomalachitgrüns konstituiert ist.[2])

1 Teil Carbinol wurde mit 1 Teil wasserfreiem Natriumacetat und 3 Teilen Essigsäureanhydrid 12 Minuten gekocht, die Lösung mit Wasser gefällt und das rohe Produkt mehrmals aus wässerigem Alkohol umkristallisiert. Die Verbindung kristallisiert aus verdünntem Alkohol oder Essigäther in fast farblosen, ziemlich grofsen, prismatischen Kristallen vom Schmelzpunkt 134,5—137°; sie ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

---

1) Das Dichlorid, wie es nach der Darstellung mit trockener Salzsäure in ätherischer Lösung erhalten wird, ist gewöhnlich schwach grün gefärbt, wird aber im Exsiccator farblos. Die grüne Farbe ist auch in diesem Fall wahrscheinlich einer Spur Farbsalz zuzuschreiben.

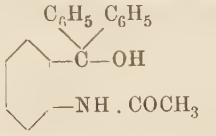
2) Ber. **36**, 2777, 2784 (1903).

0,1780 g Substanz gaben 0,5475 g CO_2 und 0,0905 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{17}ON$:	Gefunden:
C 84,28 %	83,89 %
H 5,69	5,65

Durch Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub wird die Verbindung leicht in das acetylierte Aminomethan übergeführt.

Acetyl-o-amino-triphenylcarbinol.



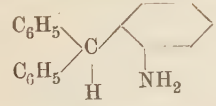
Die eben beschriebene Anhydroverbindung nimmt bei der Ein wirkung verdünnter Säuren ein Molekül Wasser auf und geht dabei in das Acetylaminocarbinol über. Man versetzt die siedendheifse Eisessiglösung des Anhydrids mit Wasser bis zur beginnenden Trübung. Beim Abkühlen kommt die Verbindung in tafelförmigen Prismen heraus, die bei 192° unter starker Dampfentwicklung schmelzen (bei langsamerem Erhitzen beobachtet man einen niedrigeren Schmelzpunkt). Dieselbe Substanz entsteht auch bei der Behandlung des Anhydrids mit wässerig methylalkoholischer Salzsäure sowie bei der Acetylierung des Aminocarbinols mit Essigsäureanhydrid ohne Zusatz von Natriumacetat.

I. 0,1420 g Substanz gaben 0,4140 g CO_2 und 0,0790 g H_2O.
II. 0,1010 g „ „ 0,2936 g CO_2 und 0,0557 g H_2O.

Berechnet für: $C_{21}H_{19}O_2N$:	Gefunden:	
C 79,49 %	(I) 79,51 %	(II) 79,28 %
H 5,99	(I) 6,17	(II) 6,13

I. Substanz aus verdünnter Eisessigsäurelösung.
II. Substanz aus wässerig-methylalkoholischer Salzsäure.

o-Aminotriphenylmethan.



Diese Verbindung glaubten schon O. Fischer und Fränkel[1]) in dem von O. Fischer und Roser[2]) entdeckten Kondensations-

1) Ann. d. Chem. **241**, 362 (1887).
2) Ann. d. Chem. **206**, 155 (1881).

produkt von Benzhydrol mit Anilin in Handen zu haben, da sie dasselbe mittelst der Sandmeyer'schen Reaktion in eine Säure überführten, die sie für identisch mit der Triphenylmethan-o-Carbonsäure hielten. Späterhin haben O. und G. Fischer[1]) diesen Irrtum berichtigt und die Identität des Aminotriphenylmethans aus Benzhydrol mit dem von v. Baeyer und Lohr[2]) aus p-Nitrotriphenylmethan erhaltenen Präparate nachgewiesen. Aus der unten folgenden Zusammenstellung der Eigenschaften und Derivate des o- und p-Aminotriphenylmethans geht die Zugehörigkeit der Base aus Benzhydrol zur Parareihe und ihre Verschiedenheit von o-Aminotriphenylmethan von neuem unzweideutig hervor.[3])

Reduziert man das o-Aminotriphenylcarbinol mit alkoholischer Salzsäure und Zinkstaub, so hält es sehr schwer, zu einem reinen Produkt zu gelangen, denn einerseits ist das Carbinol unter diesen Bedingungen recht schwierig reduzierbar und anderseits wird dasselbe bei anhaltender Behandlung mit Salzsäure in anderer Richtung zersetzt. Die auf diesem Wege dargestellten Präparate bestanden nach ihren Eigenschaften und nach der Analyse stets aus Gemischen des Methans mit dem Carbinol.

Viel leichter erfolgt die Reduktion bei Anwendung von Eisessig und Zinkstaub als Reduktionsmittel, doch gelangt man nach dieser Methode, selbst wenn man den Eisessig mit Wasser verdünnt, zu dem acetylierten o-Aminotriphenylmethan, das durch Behandlung mit Säuren entacetyliert werden kann.

5 g o-Aminotriphenylcarbinol wurden in 90 g Eisessig gelöst, 60 g Wasser zugesetzt und zu der auf dem Wasserbade erhitzten Lösung so lange Zinkstaub in kleinen Portionen zugegeben, bis die anfangs schwach gelbe Farbe vollständig verschwunden war. Das durch Wasser ausgefällte Acetylaminomethan wird durch Umkristallisieren aus Essigäther gereinigt und hierauf mit der 40fachen Menge eines Gemisches gleicher Volumina Alkohl und konzentrierter Salzsäure fünf Stunden lang gekocht. Aus der gelben Lösung kristallisiert nach dem Zusatz des halben Volumens Wasser und Abdestillieren des Alkohols das schwerlösliche salzsaure Salz des o-Aminomethans in Prismen heraus. Zur Entfernung etwa noch vorhandener Acetylverbindung

1) Ber. **24**, 727 (1891).

2) Ber. **23**, 1623 (1890).

3) In Beilsteins Handbuch (Bd. II S. 641) ist bei p-Aminotriphenylmethan das Fragezeichen zu streichen und das Zitat von O. und G. Fischer (Ber. **24**, 728) zuzufügen.

kocht man dasselbe nach dem Trocknen mehrmals mit Essigäther aus, löst es hierauf in Alkohol, setzt Natronlauge und Wasser hinzu und verjagt den Alkohol. Dabei kommt die Base als Kristallpulver heraus, das nach entsprechender Behandlung aus Äther kristallisiert wurde.

0,1823 g Substanz gaben 0,5879 g CO_2 und 0,1093 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{17}N$:	Gefunden:
C 88,03 %	87,95 %
H 6,56	6,66

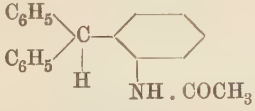
Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in Äther und kristallisiert daraus in Tafeln vom Schmelzpunkt 128—130°. Aus heifser Benzollösung erhält man glänzende octoëderähnliche Kristalle, welche in frischem Zustande im zugeschmolzenen Schmelzpunktsröhrchen bei 94—95° schmelzen und ein Molekül Kristallbenzol enthalten, das sie im Vakuum oder beim Liegen an der Luft mit gröfster Leichtigkeit verlieren.

0,4455 g der Benzolverbindung im Vakuum über Schwefelsäure verlor an Gewicht 0,1085 g.

Berechnet für ein Molekül Kristallbenzol 23,15 % Gewichtsverlust.
Gefunden: 24,35 %.

Die Salze des o-Aminotriphenylmethans mit den gewöhnlichen Säuren sind in kaltem Wasser schwer löslich; sie wurden durch Lösen der Base in Alkohol, Zusatz von verdünnter Säure und Abdampfen des Alkohols bis zur Trübung dargestellt. Ihre Eigenschaften sind aus der untenstehenden Tabelle ersichtlich. Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid liefert das Aminomethan wieder die Acetylverbindung, woraus es dargestellt wurde, zurück.

Acetyl-o-aminotriphenylmethan.



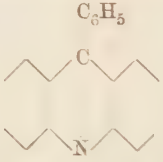
Diese Verbindung, deren Darstellung schon beschrieben wurde, kristallisiert aus heifsem Essigäther in dicken, glänzenden, farblosen Prismen; sie ist ziemlich schwer löslich in Äther und kaltem Essigäther, leichter in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, und schmilzt bei 154—155°.

0,1782 g Substanz gaben 0,5446 g CO_2 und 0,1020 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{19}ON$:	Gefunden:
C 83,72 %	83,35 %
H 6,31	6,36

	p-Aminotriphenylmethan	o-Aminotriphenylmethan
Schmelzpunkt	83—84°	128—130°
Schmelzpunkt der Benzolverbindung	83—84°	94—95°
Schmelzpunkt der Acetylverbindung	166—167°	154—155°
Chlorhydrat	grofse Blätter	flächenreiche Prismen
Sulfat	rhombische Blätter	Nadeln
Oxalat	Täfelchen	Täfelchen
Nitrat	unregelmäfsige Blätter	haarfeine Nadeln

meso-Phenylakridin.



Oben wurde schon angegeben, dafs das o-Aminotriphenylcarbinol beim längeren Erhitzen auf seine Schmelztemperatur im Luftbade zum Teil in Phenylakridin übergeht. Besonders leicht erfolgt dieser Übergang beim Erwärmen des pikrinsauren Salzes. Als der Pikrat des o-Aminotryphenylcarbinols im Wasserstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz auf 100° erwärmt wurde, verwandelte es sich in eine gesinterte Masse, welche durch Umkristallisieren aus Benzol in braungelbe Tafeln überging, deren Analyse nach dem Trocknen im Vakuum Zahlen ergab, welche ungefähr auf eine Verbindung von Phenylakridinpikrat mit $^1/_2$ Molekül Kristallbenzol stimmten:

$$(C_{19}H_{13}N)\,(C_6H_3O_7N_3)\,(^1/_2\,C_6H_6).$$

0,2181 g Substanz gaben 0,5185 g CO_2 und 0,0765 g H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{19}O_7N_4$:	Gefunden:
C 64,25 %	64,87 %
H 3,63	3,90

Um aus diesem Pikrat die Base darzustellen, wurde dasselbe in Pyridin gelöst, mit Wasser ausgespritzt und die herauskommenden Kristalle nochmals aus verdünntem Pyridin kristallisiert. Das zur Analyse verwendete Präparat war im Vakuum getrocknet.

0,1945 g Substanz gaben 0,6340 g CO_2 und 0,0895 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{13}N$:	Gefunden:
C 89,41 %	88,90 %
H 5,10	5,11

Die Verbindung kristallisiert aus verdünntem Pyridin in hellbräunlichen Blättchen, aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 181—183°. Zur sicheren Identifizierung derselben mit Phenylakridin wurde dieses nach Bernthsens Vorschrift[1]) aus Benzoësäure und Diphenylamin dargestellt. Der Schmelzpunkt dieses Präparates, sowie derjenige der Mischung beider lag bei 182—183° (Bernthsen gibt 180—181° an). Aufserdem ergab die direkte Vergleichung der Pikrate und der Chlorhydrate vollkommene Übereinstimmung der beiden Basen.

Bei der Umwandlung des o-Aminotriphenylcarbinols erfolgt also aufser Abspaltung von Wasser zugleich eine Oxydation, was leicht erklärlich ist, da das der Theorie nach zuerst sich bildende Phenylhydroakridin nach Bernthsens Beschreibung sehr leicht durch Oxydation in Phenylakridin übergeht.

$$C_{19}H_{17}ON + O = C_{19}H_{13}N + 2H_2O.$$

---

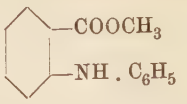
o-Phenylaminotriphenylcarbinol.

Wie in dem theoretischen Teil schon erklärt, wurde das o-Phenylaminotriphenylcarbinol einer Untersuchung unterworfen, in der Hoffnung ein stabiles phenyliertes o-Chinonimin dazustellen.

Das zu den folgenden Versuchen nötige o-Phenylaminotriphenylcarbinol wurde nach der Grignard'schen Methode aus Bromphenylmagnesium und Phenylanthranilsäuremethylester dargestellt, welcher aus der von Graebe und Lagodzinski[2]) beschriebenen Phenylanthranilsäure durch Behandlung mit Methylalkohol und Salzsäuregas in einer Ausbeute von 60 % der Theorie erhalten wird.

1) Ann. d. Chem. **224**, 13 (1884).
2) Ann. d. Chem. **276**, 43 (1893).

Phenylanthranilsäuremethylester.



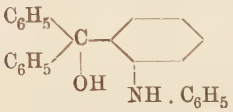
40 g Phenylanthranilsäure wurden in 200 g Methylalkohol gelöst, die Lösung mit Salzsäuregas gesättigt und $1^3/_4$ Stunden lang am Rückflufskühler gekocht. Beim Abkühlen schied sich der Ester als Öl aus. Die Lösung wurde jetzt mit Natronlauge alkalisch gemacht, mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, über kohlensaurem Kali getrocknet, der Äther abdestilliert und der zurückbleibende Ester im Vakuum destilliert.

Der Ester bildet ein geruchloses, fast farbloses, ziemlich dickflüssiges Öl, das bei 216,5—217,5° unter 18,5 mm Druck unzersetzt siedet.

0,2516 g Substanz gaben 0,6836 g CO_2 und 0,1324 g H_2O.
0,3798 g „ „ bei 14,7° und 715 mm Druck 21,44 ccm N.

Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N$:	Gefunden:
C 74,01 %	74,10 %
H 5,72	5,85
N 6,17	6,22

o-Phenylaminotriphenylcarbinol.



Zu einer auf dem gebräuchlichen Wege aus 6,6 g Magnesiumspänen, 51 g Brombenzol und 80 g trockenem Äther erhaltenen, siedenden Lösung von Bromphenylmagnesium setzt man allmählich 16 g (die Hälfte der berechneten Menge) Phenylanthranilsäuremethylester, wobei sich ein gelblicher Niederschlag abscheidet. Nachdem die Reaktion durch zweistündiges Sieden auf dem Wasserbade zu Ende geführt ist, kühlt man ab, zersetzt die Magnesiumverbindung durch Zusatz von Wasser und der nötigen Menge Essigsäure und behandelt mit Wasserdampf. Das in amorphem Zustande zurückbleibende Carbinol kann durch Behandlung mit Benzol leicht in Kristalle verwandelt werden und wird schliefslich durch Umkristallisieren aus Ligroin vollständig gereinigt. Zur Analyse wurde es im Vakuum getrocknet. Ausbeute 12 g des kristallisierten Carbinols.

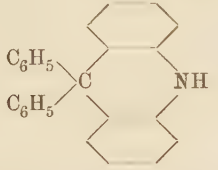
0,2010 g Substanz gaben 0,6287 g CO_2 und 0,1106 g H_2O.
0,2628 g „ „ bei 13,7° und 711 mm Druck 9,5 ccm N.

Berechnet für $C_{25}H_{21}ON$:	Gefunden:
C 85,47 %	85,31 %
H 5,98	6,11
N 3,99	3,98

Die Verbindung kristallisiert in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 127,5—128,5°, sie ist leicht löslich in Benzol, Äther, Alkohol, wenig löslich in Ligroin. Das o-Phenylaminotriphenylcarbinol scheint absolut keine basischen Eigenschaften zu besitzen; es gelang nicht, Salze der Base darzustellen, da sie selbst unter der Einwirkung sehr schwacher Säuren (beispielsweise Pikrinsäure) Wasser abspaltet und in die sauerstofffreie, als Diphenylhydroakridin angesprochene Verbindung übergeht. Es ist auch deswegen unmöglich, das Carbinol zu reduzieren, da die sauren Reduktionsmittel das Carbinol sofort, unter Bildung des Anhydrids, zersetzen.

Anhydrid des o-Phenylaminotriphenylcarbinols.

meso-Diphenylhydroakridin.



Es wurde schon angegeben, dafs das o-Phenylaminotriphenylcarbinol bei der Behandlung mit Säuren sehr leicht eine Anhydroverbindung gibt. Diese Umwandlung erfolgt schon beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung des Carbinols oder beim Stehenlassen einer mit Pikrinsäure versetzten Benzollösung in der Kälte (fast augenblicklich in der Wärme). Am besten stellt man die Anhydroverbindung durch Behandlung des Carbinols mit alkoholischer Salzsäure dar. Man löst zu diesem Zwecke die Substanz in wenig heifsem Holzgeist und setzt einen Tropfen konzentrierte wässrige Salzsäure hinzu. Das Anhydrid scheidet sich augenblicklich als weifses, kristallinisches Pulver (kleine rechtwinkelige Prismen) ab, das nach dem Trocknen im Vakuum analysiert wurde.

0,1803 g Substanz gaben 0,5913 g CO_2 und 0,0939 g H_2O.
0,2022 g „ „ bei 14° und 720 mm Druck 7,8 ccm N.

Berechnet für $C_{25}H_{19}N$:		Gefunden:
C	90,09 %	89,44 %
H	5,71	5,79
N	4,20	4,30

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode in Benzol (die Constante wurde mittelst Naphthalin zu 53,22 bestimmt) ergab für die einfache Formel $C_{25}H_{19}N$ stimmende Zahlen.

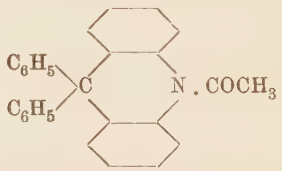
Angewandtes Benzol 17,01 g (Constante 53,22).

0,1803 g Substanz ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,170°
0,3442 g „ „ „ „ „ 0,310°

$C_{25}H_{19}N$. Berechn. Mol.-Gew. 333. Gefund. Mol.-Gew.: 331,8, 347,4.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 243,5—244,5°. Sie ist in den gewöhnlichen Solventien auch in Eisessig wenig löslich, leichter in Pyridin, und hat keine basischen Eigenschaften. Mit Essigsäureanhydrid gibt sie eine Acetylderivate, die den Beweis für die obige Formel liefert, wie in dem theoretischen Teil erörtert ist.

Acetyl-meso-diphenylhydroakridin.



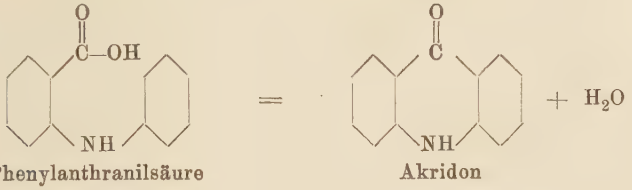
1 Teil Diphenylhydroakridin wurde mit 6 Teilen Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 1 Teil trockenem Natriumacetat zwei Stunden lang gekocht, das Reaktionsprodukt durch Wasser ausgefällt und aus Essigäther kristallisiert. Die im Vakuum getrocknete Substanz wurde analysiert.

0,2070 g Substanz gaben 0,6525 g CO_2 und 0,1035 g H_2O.

Berechnet für $C_{27}H_{21}ON$:		Gefunden:
C	86,40 %	85,97 %
H	5,60	5,56

Die Acetylverbindung schmilzt bei 216,5—218°, sie ist ziemlich löslich in Essigäther, Alkohol, Essigsäureanhydrid und Benzol, fast unlöslich in Äther und Ligroin; bei der Verseifung mit alkoholischer Salzsäure wird Diphenylhydroakridin zurückgebildet.

Die Bildung des meso-Diphenylhydroakridins aus dem o-Phenylaminotriphenylcarbinol ist leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dafs der Vorgang durchaus analog der Umwandlung von Phenylanthranilsäure in Akridon erfolgt. [1])

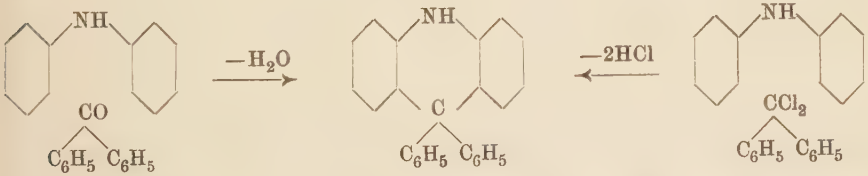


Phenylanthranilsäure — Akridon

o-Phenylaminotriphenylcarbinol. — meso-Diphenylhydroakridin.

Leider gelang es nicht, Diphenylhydroakridin auf anderem Wege darzustellen, um es mit der obigen Verbindung zu vergleichen.

Bernthsen [2]) hat Phenylakridin durch Kondensation von Diphenylamin mit Benzoësäure (und auch mit Benzotrichlorid) dargestellt. Man konnte erwarten, dafs vielleicht Diphenylamin mit Benzophenon oder Benzophenonchlorid analog reagieren und das Diphenylhydroakridin geben würde:

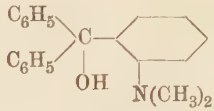


Molekulare Mengen von Diphenylamin und Benzophenon (auch Benzophenonchlorid) wurden mit Zinkchlorid vier Stunden auf 230—260° erhitzt. Der Versuch blieb aber erfolglos, weil rote Substanzen sich bildeten, die offenbar der Parareihe angehören und die bei längerer Dauer der Einwirkung tiefgreifend verändert werden und verharzen. (Die Kondensation geht in derselben Weise auch bei niedrigerer Temperatur.)

1) Graebe und Lagodzinski. Ann. d. Chem. **276**, 45 (1893).

2) Ann. d. Chem. **224**, 25, 28 (1884).

o-Dimethylaminotriphenylcarbinol.



Diese Verbindung kann nach dem mehrfach besprochenen Verfahren durch Behandlung des von Willstätter und Kahn[1]) beschriebenen Dimethylanthranilsäuremethylesters mit dem Anderthalbfachen der berechneten Menge Bromphenylmagnesium erhalten werden.

Eine Lösung von 40 g Dimethylanthranilsäuremethylester in dem gleichen Volumen trockenem Äther wurde zu einer Auflösung von Bromphenylmagnesium zugefügt, die auf dem gewöhnlichen Wege aus 16 g Magnesiumspänen, 123 g Brombenzol und 200 g trockenem Äther dargestellt war. (Die Esterlösung wurde so zugefügt, dafs die Bromphenylmagnesiumlösung in starkem Sieden blieb). Die Mischung, aus der sich ein gelblichweifser Niederschlag abgesetzt hatte, wurde zur Beendigung der Reaktion zwei Stunden lang auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Das gekühlte Produkt wird durch Zusatz von Essigsäure zersetzt, wobei das in Äther schwerlösliche Carbinol sich kristallinisch ausscheidet und nach dem Ausdampfen der Mischung durch einmalige Kristallisation aus heifsem Ligroin gereinigt und zur Analyse im Vakuum getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt etwa 85 % der theoretischen Menge.

0,1833 g Substanz gaben 0,5574 g CO_2 und 0,1155 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{21}ON$:		Gefunden:
C	83,17 %	82,94 %
H	6,93	7,00

Die Verbindung kristallisiert aus Ligroin oder Alkohol in schönen, farblosen, kurzen, tafelförmigen Prismen vom Schmelzpunkt 156—160°. Sie ist leicht löslich in Benzol und Pyridin, schwierig in Äther und Ligroin und mäfsig löslich in Alkohol.

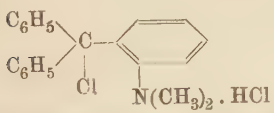
Salze des o-Dimethylaminotriphenylcarbinols.

Von den Salzen des o-Dimethylaminotriphenylcarbinols konnten nur die Salze des unveränderten Carbinols in kristallisierter Form erhalten werden, während das salzsaure Carbinolchlorid einen Sirup darstellt und die Farbsalze ihrer Unbeständigkeit wegen, wenn sie

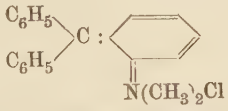
1) Ber. **37**, 408 (1904).

auch etwas haltbarer sind als in der nichtmethylierten Gruppe, nur in Lösung beobachtet werden konnten. Die Farberscheinungen sind ähnlich wie bei dem o-Aminotriphenylcarbinol, doch ist die Farbe nicht blau, sondern intensiv blauviolett. Diese Färbung tritt zum Beispiel auf, wenn man das untenbeschriebene frische, sirupöse Dichlorid mit Wasser übergiefst oder noch besser, wenn eine Lösung des Carbinols in konzentriertem Eisessigbromwasserstoff, welche das Dibromid enthält, in viel Wasser oder Alkohol gegossen wird. Die Flüssigkeit färbt sich dann im ersten Moment undurchsichtig blauviolett, verblafst rasch, ist aber erst in 5—10 Sekunden farblos geworden. Durch Zusatz von Natronlauge erhält man aus dieser farblosen Lösung, welche bromwasserstoffsaures Carbinol enthält das reine Carbinol zurück.

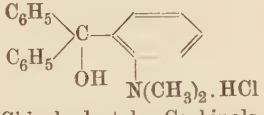
Diese Bildung des violetten Farbsalzes ist zweifellos in genau derselben Weise wie bei dem nichtmethylierten Carbinol zu erklären. Wenn man Wasser zu dem Dichlorid zufügt, wird zuerst ein Molekül Salzsäure abgespalten unter Bildung des violetten Farbsalzes, das aber seiner Unbeständigkeit wegen fast augenblicklich Wasser anlagert, wobei das farblose salzsaure Carbinol entsteht.



Chlorhydrat des Carbinolchlorids



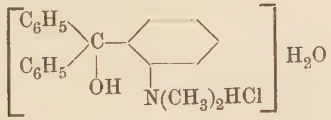
Violettes Farbsalz



Chlorhydrat des Carbinols.

Alle Versuche, das violette Farbsalz in beständiger Form als $ZnCl_2$ oder $SnCl_4$ Doppelsalz usw. zu erhalten, waren erfolglos.

Salzsaures o-Dimethylaminotriphenylcarbinol.



Man löst das Carbinol in der nötigen Menge warmer, verdünnter Salzsäure und dampft die Lösung auf dem Wasserbade ein bis beim Erkalten das Salz auskristallisiert. Man erhält es so in grofsen, farblosen Prismen, die zwischen 149—157° unter Dampfentwicklung schmelzen und ein Molekül Kristallwasser enthalten, welches etwas oberhalb 100° entweicht. Die zur Analyse verwendete Substanz war im Vakuum getrocknet worden.

0,1981 g Substanz gaben 0,5148 g CO_2 und 0,1200 g H_2O.
0,3000 g „ verbrauchten 8,25 ccm 0,104 n. Kalilauge.

Berechnet für $C_{21}H_{24}O_2NCl$:		Gefunden:
C	70,49 %	70,87 %
H	6,71	6,73
Cl	9,93	10,15

Beim Trocknen im Wasserstoffstrom bei 100—120° bis zur Gewichtskonstanz erlitten 0,9987 g Substanz einen Gewichtsverlust von 0,0530 g.

Gewichtsverlust berechnet für 1 Mol. Wasser: 5,03 %.
Gefunden: 5,31 %.

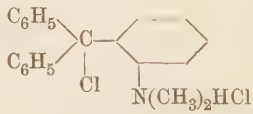
Die wasserfreie Verbindung war infolge geringer Zersetzung schwach gelb gefärbt. Sie schmolz bei 187° unter Zersetzung und gab bei der Analyse annähernd stimmende Zahlen.

0,1918 g Substanz gaben 0,5256 g CO_2 und 0,1150 g H_2O.
0,2605 g „ verbrauchten 7,25 ccm 0,104 n. Kalilauge.

Berechnet für $C_{21}H_{22}ONCl$:		Gefunden:
C	74,23 %	74,74 %
H	6,48	6,66
N	10,46	10,28

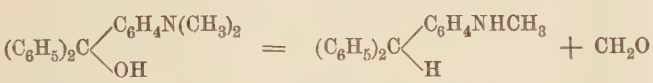
Sowohl das wasserhaltige als das getrocknete Salz geben mit Alkalien das reine Carbinol zurück.

Salzsaures o-Dimethylaminotriphenylcarbinolchlorid.



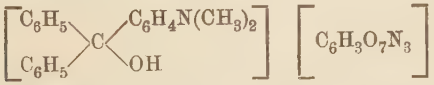
Übergiefst man das o-Dimethylaminotriphenylcarbinol mit 30 Teilen trockenem Äther und leitet Salzsäuregas ein, so zerfliefst das Carbinol zuerst zu einem Öl, das bald zu farblosen Prismen erstarrt. Diese Kristalle, welche aus dem salzsauren Carbinol bestehen dürften, lösen sich bei mehrstündigem Durchleiten von Chlorwasserstoff wieder vollständig auf. Die Ätherlösung enthält jetzt das salzsaure Carbinolchlorid, das beim Verdunsten im Vakuum als Syrup zurückbleibt und in Berührung mit Wasser die schon beschriebene Farbereaktion zeigt. Überläfst man dagegen die ätherische salzsaure Lösung in einem Kolben längere Zeit sich selbst, ohne dafs man für Abschlufs der

Feuchtigkeit sorgt, so verliert sie allmählich die Fähigkeit, mit Wasser die violette Farberscheinung zu geben. Gleichzeitig scheidet sich am Boden des Gefäfses ein neues salzsaures Salz ab, während die Flüssigkeit den Geruch nach Formaldehyde annimmt, wie man leicht erkennen kann, wenn man etwas von der ätherischen Lösung eindampft. Es bildet sich hier nach folgender Gleichung das unten beschriebene o-Monomethylaminotriphenylmethan:



Nach zweitägigem Stehen ist die Umwandlung quantitativ vollendet.

Pikrinsaures o-Dimethylaminotriphenylcarbinol.



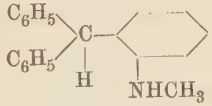
Dieses Salz erhält man durch Behandlung einer heifsen alkoholischen oder benzolischen Lösung des Carbinols mit Pikrinsäurelösung in schwerlöslichen gelben, rhombischen Täfelchen. Wendet man bei der Darstellung Benzol an, so gibt die Substanz bei der Analyse Zahlen, die annähernd auf eine Verbindung mit $^1/_2$ Molekül Kristallbenzol stimmen, bei Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel dagegen wurden die für das pikrinsaure Carbinol berechneten Zahlen gefunden (die Substanz war auf dem Wasserbade getrocknet worden).

0,2232 g Substanz gaben 0,4970 g CO_2 und 0,0932 g H_2O.

Berechnet für $C_{27}H_{24}O_8N_4$:	Gefunden:
C 60,90 %	60,73 %
H 4,51	4,64

Das Pikrat eignet sich vorzüglich zur Darstellung von ganz reinem Carbinol.

o-Methylaminotriphenylmethan.



Das o-Dimethylaminotriphenylcarbinol erleidet unter der Einwirkung starker Salzsäure eine eigentümliche Zersetzung, indem unter

Austritt von Formaldehyde sich eine Base bildet, deren Untersuchung es höchst wahrscheinlich machte, dafs hier das monomethylierte o-Aminotriphenylmethan vorliegt. Man erhält das salzsaure Salz dieser Base leicht in Kristallen, wenn man eine alkoholische Lösung des Dimethylaminocarbinols mit dem gleichen Volumen ungefähr 20prozentiger Salzsäure versetzt und den Alkohol abdampft. Besser eignet sich für die Darstellung in gröfserem Mafsstabe die Behandlung mit ätherischer Salzsäure nach der schon auseinandergesetzten Methode. Die aus der Ätherlösung abgeschiedenen grofsen, weifsen, kurzen Prismen des salzsauren Salzes sind, wie die Analyse ergab, rein; sie können durch Lösen in alkoholisch-wässriger Salzsäure und Verdampfen des Alkohols umkristallisiert werden. Aus dem Salze erhält man die zugehörige Base durch kurzes Kochen mit verdünnter alkoholischer Natronlauge und Ausfällen mit Wasser. Das ausgeschiedene Kristallpulver kann nach dem Trocknen aus wenig Benzol umkristallisiert werden. Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum getrocknet.

0,1907 g Substanz gaben 0,6148 g CO_2 und 0,1210 g H_2O.
0,2517 g „ „ bei 24,5° und 719,4 mm Druck 12,8 ccm N.

Berechnet für $C_{20}H_{19}N$:		Gefunden:
C	87,91 %	87,93 %
H	6,96	7,05
N	5,13	5,37

Auch die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode in Benzol gab für das o-Methylaminotriphenylmethan stimmende Zahlen.

Angewandtes Benzol 18,24 g (Constante 53,22).

0,2113 g Substanz ergaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,235°.
0,3961 g „ „ „ „ „ 0,430°.

$C_{20}H_{19}N$ Berechn. Mol.-Gew.: 273. Gefund. Mol.-Gew.: 262,4, 268,8.

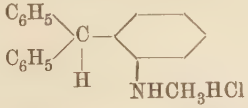
Die Base kristallisiert aus Benzol in rhomboëderähnlichen Kristallen, welche bei 130—132° schmelzen und zum Unterschied von dem aus Benzol kristallisierten o-Aminotriphenylmethan frei von Kristallbenzol sind. Sie löst sich leicht in Benzol und Pyridin, schwer in Alkohol und Äther und ist beim Erhitzen kleiner Mengen im Reagensrohr ohne Zersetzung flüchtig.

Die sekundäre Natur der Base geht aus ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure hervor, womit sie augenblicklich Nitrosamin bildet,

sowie aus der Bildung einer Acetylverbindung beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid. Letztere kristallisiert aus Essigäther in schönen, tafelförmigen, in Äther schwer löslichen Prismen vom Schmelzpunkt 147,5—148,5°.

Eine Methylbestimmung nach der Methode von Herzig und Meyer[1]) ergab einen etwas zu niedrigen Wert, wahrscheinlich weil die Zersetzungstemperatur des jodwasserstoffsauren Salzes (ca. 290°) für die quantitative Bestimmung zu hoch liegt. Immerhin hat der Nachweis von Methyl am Stickstoff qualitativen Wert. Auffällig ist die aufserordentliche Ähnlichkeit des o-Methylaminotriphenylmethans mit der nichtmethylierten Substanz, eine Ähnlichkeit, die sich auf alle Derivate erstreckt. Doch lassen sich die beiden Verbindungen mit Hilfe der angeführten Reaktionen, sowie durch die Schmelzpunktsbestimmung des Gemisches beider Basen scharf unterscheiden. Die bezüglichen Daten sind am Schlusse tabellarisch zusammengestellt.

Salzsaures o-Methylaminotriphenylmethan.



Dieses Salz, dessen Darstellung schon angegeben wurde, bildet Prismen, welche bei ca. 190° zu erweichen beginnen und oberhalb 210° unter Zersetzung schmelzen.

I. 0,1887 g Substanz gaben 0,5358 g CO_2 und 0,1118 g H_2O.
II. 0,1986 g „ „ 0,5640 g CO_2 „ 0,1185 g H_2O.
III. 0,1679 g „ „ 0,4760 g CO_2 „ 0,0996 g H_2O.
0,2996 g „ verbrauchte 9,25 ccm 0,104 n. Kalilauge.

Berechnet für $C_{20}H_{20}NCl$:	Gefunden:
C 77,54 %	(I) 77,44, (II) 77,45, (III) 77,32 %
H 6,46	(I) 6,58, (II) 6,63, (III) 6,59
Cl 11,47	11,40

I. Analyse des wie aus der ätherischen Dichloridlösung erhaltenen Salzes.
II. Dasselbe Salz nach dem Kochen mit Benzol, um etwaige Carbinol auszulösen.
III. Dasselbe Salz aus Alkohol und konz. HCl umkristallisiert.

---

1) Monatschr. für Chem. **15**, 613 (1895).

	o-Aminotriphenylmethan	o-Methylaminotriphenylmethan
Schmelzpunkt benzolfrei .	128—130°	130—132°
„ des Gemisches . .	ca. 115°	
„ der Benzolverbindung	94—95°	gibt keine Benzolverbindung
Verhalten gegen HNO_2 .	keine Fällung	Nitrosamin
Schmelzpunkt der Acetylverbindung	154—155°	147,5—148,5°
„ des Gemisches . .	ca. 125°	
Chlorhydrat	flächenreiche Prismen	kurze Prismen
Sulfat	Nadeln	Nadeln
Oxalat	Täfelchen	rhombische Täfelchen
Nitrat	haarfeine Nadeln	büschelförmig verwachsene Nädelchen

Die Hauptresultate dieser Arbeit wurden bereits in Ber. 37, 3192 (1904) veröffentlicht.

Lebenslauf.

Der Verfasser vorliegender Arbeit „Über o-Aminotriphenylcarbinol“ wurde am 1. Mai 1881 zu London geboren als Sohn des Chemikers Henry Bassett und seiner Frau Mary Kate Bassett. Bis 1892 hat er seinen Unterricht zu Hause erhalten. In diesem Jahre trat er in die University College School, London, ein, die er im Jahre 1898 verliefs um das University College selbst zu besuchen, woselbst er fünf Jahre studierte. Im Jahre 1901 hat er das „Bachelor of Science“-Examen der University of London bestanden mit 1. Class Honours in der Chemie und 3. Class Honours in der Geologie und 1902 hat er das „Associate“-Examen des Institute of Chemistry gemacht. 1903 kam er an die Universität München, um seine Studien zu vollenden und hat dort die vorliegende Arbeit ausgeführt.